

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1998-218004 [20] WPIX Full-text

DOC. NO. NON-CPI: N1998-172301

DOC. NO. CPI: C1998-069120

TITLE: Ion-free nano-metal-polymer composites - made by mixing a solution of thermolabile metal complex with a solution of polymer, e.g. PMMA, removing solvent, and forming metal particles by thermolysis.

DERWENT CLASS: A18 A85 A97 J04 L03 T03 V02 V04

INVENTOR(S): PIETSCH, B; ZENNECK, U

PATENT ASSIGNEE(S): (ZENN-I) ZENNECK U

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE----	19639632	A1	19980409	(199820)*	21	C08K-003-08	--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE----	19639632	A1	1996DE-1039632
			19960926

PRIORITY APPLN. INFO: 1996DE-1039632 19960926

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C08K-003-08
SECONDARY: C07B-031-00; C08J-003-20; C08J-003-21; C08K-005-56;
C08L-023-12; C08L-025-06; C08L-033-12; C08L-039-06;
C09K-003-16; G11B-005-62

BASIC ABSTRACT:

DE 19639632 A UPAB: 19980520

Ion-free, nano-metal/polymer composites (I) containing (A) a polymer with a decomposition pt. above 150 deg. C which is soluble in organic solvents with a b.pt. below 250 deg. C or in water or mixtures thereof, and (B) a metal of periodic Groups 2-14.

Also claimed is a process for the production of (I), by dissolving a thermolabile metal precursor compound with a decomposition pt. of 0-150 deg. C (B') in solvent and/or water as above, mixing the solution with a solution of polymer (A) in solvent and/or water as above, removing the solvent(s), optionally under vacuum, and converting (B') into metal particles (B) by thermolysis.

The nano-particles (B) may be homogeneously dispersed in the matrix with a narrow particle size distribution, or inhomogeneously dispersed with varying sizes. The metal content of (I) is 2-18 wt%. Matrix (A) comprises polypropylene, polystyrene, polymethyl methacrylate, polyvinyl-pyrrolidone and/or a mixture thereof, and preferred metals (B) are those in periodic Groups 8, 9, 10 and 11, especially iron, nickel, cobalt, gold, palladium and platinum.

Suitable solvents for (A) are toluene, THF, methyl-THF, methylene chloride, chloroform, methanol, 2-methyl-pyrrolidone or mixtures of these.

USE - As magnetic storage and screening materials (with iron, cobalt or nickel as metal B), for optical applications and as in-bulk coloured materials (with precious metals), as antistatic materials (with high metal concentrations), as heterogeneous hydrogenation catalysts with a particularly large internal surface area for the hydrogenation of organic compounds with multiple bonds (with iron, nickel, palladium, rhodium or platinum) and as in-bulk coloured

materials with non-precious metals (after oxidation with atmospheric oxygen) (claimed).

ADVANTAGE - Provides polymer composites with defined electrical, magnetic, optical and catalytic properties, containing nano-size metal particles, especially in homogeneous dispersion with a narrow particle size distribution, and with no ions which can affect catalytic or optical properties, etc..

Dwg.0/5

FILE SEGMENT: CPI EPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A04-F06E; A12-E01A; A12-E08A; J04-E04B; L03-B05; N02
EPI: T03-A01A1C; V02-A01B2; V02-A01B9; V02-A03; V04-U01



DE 196 39 632 A 1

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 39 632 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 39 632.8
㉔ Anmeldetag: 26. 9. 96
㉕ Offenlegungstag: 9. 4. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 K 3/08
C 08 J 3/21
C 08 K 5/56
C 08 J 3/20
C 08 L 33/12
C 08 L 25/06
C 08 L 23/12
C 08 L 39/06
C 09 K 3/16
G 11 B 5/62
C 07 B 31/00
// C07B 35/02

㉗ Anmelder:
Zenneck, Ulrich, Prof. Dr., 91301 Forchheim, DE

㉘ Vertreter:
W. Kraus und Kollegen, 80539 München

㉙ Erfinder:
Zenneck, Ulrich, Prof. Dipl.-Chem. Dr., 91301
Forchheim, DE; Pietsch, Beate, Dipl.-Chem. Dr.,
90768 Fürth, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE 1 95 01 802 A1
DE 44 02 890 A1
EP 03 18 196 A2

CA, 1985, 103, 7089;
J. Colloid Interface Sci., 1993, 156, 240-249;
J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 1991,
49, 15 H;
Polym. Bull., 1991, 25, 315-318;
Polym. Bull., 1992, 27, 383-388;
Organomet. Chem. USSR, 1990, 3, 471-73;
Inorg. Chem., 1984, 23, 3241-3246;
J.C.S. Chem. Commun, 1977, 466-467;
Angew. Chem. 1982, 94, 219-221;
J. Makromol. Sci.-Chem. A, 1981, 16, 95-137;
J. Appl. Polym. Sci., 1993, 50, 1891-1901;
J. Mater. Sci. Lett, 1991, 10, 477-479;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Ionenfreie Nanometall-Polymerverbunde, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ionenfreie Nanometall-Polymerverbunde aus einem in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 250°C oder Wasser oder Gemischen davon löslichen Polymeren, das einen Zersetzungspunkt über 150°C besitzt, und einem Metall der Gruppen 2 bis 14 des periodischen Systems der Elemente. Sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Lösung einer thermolabilen Metallprecursor-Verbindung, die eine Zersetzungstemperatur im Temperaturbereich von 0 bis 150°C aufweist, in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von unter 250°C oder in Wasser oder einem Gemisch davon mit einer Lösung des Polymeren, das einen Zersetzungspunkt oberhalb von 150°C besitzt, in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 250°C oder in Wasser oder in einem Gemisch davon vermischt wird, das bzw. die Lösungsmittel gegebenenfalls im Vakuum entfernt wird bzw. werden und die Metallprecursor-Verbindung durch Thermolyse in Metallpartikel überführt wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde als magnetische Speicher- und Schirmmaterialien, antistatische Mittel, Hydrierungskatalysatoren und farbige Materialien.

DE 196 39 632 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ionenfreie Nanometall-Polymerverbunde mit definierten, elektrischen, magnetischen, optischen und katalytischen Eigenschaften durch Dotierung mit Metall-Nanopartikeln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Es ist kein Verfahren bekannt, mit dem metallische Nanopartikel ionenfrei in einer thermoplastischen Polymermatrix erzeugt werden können, insbesondere in enger Größenverteilung und homogen oder in wechselnder Größenverteilung und inhomogen.

Es sind jedoch eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Metall-Polymer-Verbundmaterialien, die auf der Dispersion von Feinmetallpartikeln in einer Polymermatrix basieren, und die gemäß diesen Verfahren hergestellten Materialien bekannt.

1. Magnetbänder bestehen aus in einem Polymer dispergierten Eisen- oder Chromoxidpartikeln. Neben den magnetischen sind auch die optischen und elektrischen Eigenschaften der Metall-Polymerverbunde von großem Interesse. (M. S. Kunz, K. R. Shull, A. J. Kellock, J. Colloid Inter-Eace Sci. 1993, 156, 240)

2. Verschiedene Polystyrol (PS)-Metallverbunde können durch gemeinsame Kondensation bei tiefen Temperaturen (Cokondensation) von Styrol- und Metaldämpfen und anschließender Polymerisation des Kolloides mit Azodiisobutyronitril erhalten werden. (G. Cardenas-Triviño, C. Retamal C., K. J. Klabunde, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1991, 49, 15). Auf die gleiche Weise können auch Polymethylmethacrylat (PMMA) (G. Cardenas-Triviño, C. Retamal C., K. J. Klabunde, Polym. Bull. 1991, 25, 315) und PMMA/PS-Metallverbunde (G. Cardenas-Triviño, C. Retamal C., K. J. Klabunde, Polym. Bull. 1992, 27, 383) erzeugt werden. Es werden keine Aussagen über die Metallpartikelgrößen und ihre Zusammensetzung gemacht.

3. Die Cokondensation reaktiver, organischer Moleküle mit Metallatomen führt teilweise zur unmittelbaren Polymerisation der organischen Monomeren unter Einschluß der Metallkomponente. Dieses Verfahren ist beispielsweise für die Kombinationen p-Xylylen/Cr (V.A. Sergeev, L.I. Vdovina, Yu V. Smetannikov, A. Yu Vasil'kov, V.N. Balavtseva, L.G. Radchenko, V.N. Guryshv, Organomet. Chem. USSR, 1990, 3, 471) und Acetylen/Ge(Sn) (R.W. Zoellner, K.J. Klabunde, Inorg. Chem. 1984, 23, 3241) beschrieben worden. Es werden keine Aussagen über die Metallpartikelgrößen und ihre Zusammensetzung gemacht.

4. Die Kondensation von Metaldämpfen in niedermolekulare, flüssige Polymere mit geeigneten Ligandgruppen, wie Arylen, führt zur direkten Bildung von Metallaggregaten im Polymer über spektroskopisch beobachtbare Einkern- und Zweikernkomplexe. Die Metallcluster bzw. Kolloide wurden nicht näher charakterisiert (C.G. Francis, P.L. Timms, J.C.S. Chem. Commun., 1977, 466; G.A. Ozin, M.P. Andrews, Angew. Chem., 1982, 94, 219).

5. Schließlich lassen sich Metall-Polymerverbunde erzeugen, indem die metallischen Füllstoffe durch Aufschmelzen des Thermoplasten in die Matrix eingebracht werden. (A. K. S. Clair, L. T. Taylor, J. Makroinol. Sci.-Chem. A 1981, 16, 95). Das gelingt durch direktes Einbringen von Metallpartikeln unter Druck und Temperatur (H. S. Göktürk, T. J. Fiske, D. M. Kalyon, J. Appl. Polym. Sci. 1993, 50, 1891) und das Laminatverfahren. Bei letzterem wird unter Druck ein Polymerfilm erzeugt, auf dem ein Metallfilm aufgedampft wird. Anschließend wird das Laminat bis über seine Glasatemperatur erhitzt. Durch die thermische Relaxation der Polymermatrix wird der Metallfilm in feine Partikel überführt und diese im Kunststoff dispergiert. (T. Noguchi, K. Gotoh, Y. Yamaguchi, S. Deki, J. Mater. Sci. Lett. 1991, 10, 477)

Beim Verfahren 1. handelt es sich um die Einbettung von Metalloxiden und die Verfahren 2. bis 5. nutzen Dämpfe als Metallquellen. Sie unterscheiden sich damit grundsätzlich von der Erfindung. Soweit das den Quellen zu entnehmen ist, ist bei den Verfahren 2. bis 4. mit sehr unterschiedlich großen Metallpartikeln zu rechnen, die zumindest im Falle von 4. wegen des flüssigen Aggregatzustandes nicht stabil sind.

Eigene Experimente zur Kondensation von Metaldämpfen in Lösungen schwach koordinierender Polymere in den Kombinationen Fe/Polystyrol/THF, Fe/PMMA/MeTHF und Au/Polystyrol/THF liefern nach Entfernung der Solvenzien zwar Metall-Polymerverbunde, diese weisen jedoch stets sehr inhomogen verteilte Partikel in sehr breiten Größenverteilungen auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ionenfreie Nanometall-Polymerverbunde, insbesondere mit homogen verteilten Nanoteilchen enger Größenverteilung und aus thermoplastischen Polymeren zur Verfügung zu stellen. In den erfindungsgemäßen ionenfreien Nanometall-Polymerverbunden sollen keine Ionen vorhanden sein, die auch bei kleiner Konzentration beispielsweise die katalytischen und optischen Eigenschaften merklich verändern können.

Erfindungsgemäß soll weiterhin ein einfaches Verfahren zur Herstellung der Nanometall-Polymerverbunde zur Verfügung gestellt werden, das insbesondere Nanometall-Polymerverbunde ergibt, bei denen die metallischen Nanopartikel enger Größenverteilung homogen in der Matrix verteilt enthalten sind. Erfindungsgemäß soll weiterhin die Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde als Hochleistungswerkstoffe, wo die Kombination der Eigenschaften beider Teilkomponenten erwünscht ist, zur Verfügung gestellt werden.

Die Erfindung betrifft ionenfreie Nanometall-Polymerverbunde aus einem in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 250°C oder Wasser oder Gemischen davon löslichen Polymeren, das einen Zersetzungspunkt über 150°C besitzt, und einem Metall der Gruppen 2 bis 14 des periodischen Systems der Elemente.

Gemäß einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform betrifft die Erfindung Nanometall-Polymerverbunde, die metallische Nanopartikel wechselnder Größe inhomogen in der Matrix verteilt enthalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der ionenfreien Nanometall-Polymerverbunde,

gemäß dem eine Lösung einer thermolabilen Metallprecursor-Verbindung, die eine Zersetzungstemperatur im Temperaturbereich von 0 bis 150°C aufweist, in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von unter 250°C oder in Wasser oder einem Gemisch davon mit einer Lösung des Polymeren, das einen Zersetzungspunkt oberhalb von 150°C besitzt, in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 250°C oder in Wasser oder in einem Gemisch davon vermischt wird, das bzw. die Lösungsmittel gegebenenfalls im Vakuum entfernt wird bzw. werden und die Metallprecursor-Verbindung durch Thermolyse in Metallpartikel überführt wird.

Die Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde, die als Metalle Eisen, Cobalt und Nickel enthalten, als magnetische Speicher- und Schirmmaterialien, die als Metall ein Edelmetall enthalten, für optische Zwecke und als im Volumen farbige Materialien, solche mit hoher Metallkonzentration als antistatische Mittel und solche, die als Metalle Eisen, Nickel, Palladium, Rhodium und Platin enthalten, als heterogene Hydrierkatalysatoren mit besonders großer innerer Oberfläche zur Hydrierung von Mehrfachbindungen organischer Moleküle.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde unedler Metalle nach Oxidation mit Luftsauerstoff als im Volumen farbige Materialien.

Überraschenderweise ist es erfindungsgemäß möglich, ionenfreie Nanometall-Polymerverbunde zur Verfügung zu stellen. Das Verfahren garantiert die Abwesenheit von Ionen, die auch bei kleiner Konzentration beispielsweise die katalytischen und optischen Eigenschaften merklich verändern können.

Die nach dem hier vorgestellten Verfahren hergestellten Nanometall-Polymerverbunde sind den durch Aufschmelzen von Thermoplasten erzeugten Verbunden (Verfahren 5.) in Teilchengröße und Größenverteilung ähnlich. Die Darstellungsweise ist jedoch prinzipiell verschieden. Im Falle der Erfindung werden die Partikel im Volumen erzeugt, während beim Verfahren 5. die Metallpartikel von der Oberfläche in das Volumen wandern müssen, was nur bei sehr dünnen Schichten möglich ist.

Bei den nach dem Verfahren 5. hergestellten Nanometall-Polymerverbunden wird das Metall als Laminat auf die Oberfläche des Thermoplasten gebracht. Die oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymeren ablaufenden Dispersions- und Relaxationsprozesse überführen das Laminat dann in mit feinen Metallpartikeln dotierte Folien. Homogene Materialien lassen sich daher nur aus sehr dünnen Filmen gewinnen, beispielsweise 600 nm Au auf 4 µm Nylon 11 (T. Noguchi, K. Gotoh, Y. Yamaguchi, S. Deki, J. Mater. Sci. Lett. 1991, 10, 477).

Dieses Problem wird bei der Erfindung umgangen, denn es werden homogene Lösungen von Metallkomplexen in Polymeren hergestellt, die dann unter mild thermischen Bedingungen in die ebenso homogenen Nanometall-Polymerverbunde überführt werden. Dieser Prozeß erfolgt nicht an der Oberfläche, sondern im Volumen des Materials.

Aus der Kombination der Eigenschaften der Komponenten Nanometall und Polymer ergeben sich unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten der Verbunde:

Eingelagerte ferromagnetische Nanopartikel der Elemente Fe, Co und Ni qualifizieren die Verbunde als magnetische Speicher- und Schirmmaterialien, bei hoher Metallkonzentration sind sie antistatisch, bei transparenten Polymermatrices werden nichtlinear optische Eigenschaften gefunden, und diffusionsoffene Polymermatrices erlauben katalytische Reaktionen an der Phasengrenze Nanometall-Polymer. Die Nanometall-Polymerverbunde können überall dort vorteilhaft als Hochleistungswerkstoffe eingesetzt werden, wo die Kombination der Eigenschaften beider Teilkomponenten erwünscht ist:

- Ferromagnetische Nanometalle oder Nanometalloxide eignen sich als magnetische Speichermedien mit einer herausragend großen Zahl von magnetisierbaren, aber isolierten Partikeln in einer Polymermatrix, die die üblichen Verarbeitungs- und Formgebungstechniken thermoplastischer Polymere gestatten.
- Bei hoher Konzentration an ferromagnetischen Nanopartikeln eignen sich die Verbunde als magnetische Schirmmaterialien.
- Nanometall-Polymerverbunde mit hoher Metallkonzentration besitzen antistatische Eigenschaften.
- Diffusionsoffene Folien aus Nanometall-Polymer-Verbunden, insbesondere mit den Elementen Fe, Ni, Pd, Rh und Pt, eignen sich als heterogene Hydrierkatalysatoren mit besonders großer innerer Oberfläche zur Hydrierung von Mehrfachbindungen organischer Moleküle.
- Die Nanometall-Polymerverbunde der Edelmetalle Pd, Ag, Pt, Au mit transparenten Polymermatrices wie PMMA oder PS eignen sich als nichtlinear optische Materialien für optische Schalter.
- Die Nanometall-Polymerverbunde der Edelmetalle und die Nanometalloxid-Polymerverbunde mit transparenten Polymermatrices sind stabile, transparent farbige Thermoplaste, die überall dort eingesetzt werden können, wo diese Eigenschaft benötigt wird (farbige Beschichtungen, Farbfilter, optische Bauteile).

Als Metallprecursor-Verbindungen werden zwei prinzipiell geeignete Komplextypen angeboten, die sich primär unter Freisetzung neutraler Moleküle und der Metallatome zersetzen lassen:

- Metallkomplexe mit Zentralatomen in der Oxidationsstufe 0 und neutralen Liganden, die auch als freie Moleküle stabil sind, oder
- Metallkomplexe mit positiv geladenen Zentralionen und anionischen Liganden, die unter reduktiver Eliminierung und Kupplung der Liganden in Metallatome und stabile Neutralkomplexe überführt werden. Gleichzeitig können, müssen aber nicht, auch neutrale Liganden gebunden sein, die wie oben als stabile Neutralkomplexe abgespalten werden.

Die freigesetzten Metallatome aggregieren unmittelbar nach ihrer Freisetzung in der Matrix zu den Nanopartikeln, und die Neutralkomplexe diffundieren in der Polymermatrix, bis sie über die Oberfläche in den Gasraum

abgegeben werden. Dabei ist das Größenwachstum der Aggregate und die Verteilung der resultierenden Partikelgrößen von einer Reihe von Faktoren abhängig. Als wichtig haben sich die Wahl des Metalls, der Liganden, der Thermoplaste und die Temperatur erwiesen.

5 Komplexe mit den genannten Eigenschaften findet man für die meisten metallischen Elemente. Dabei sind Metall(0)-Komplexe mit stabilen, neutralen und in der Wärme flüchtigen Liganden von praktisch allen Elementen der Gruppen 3 bis 14 des Periodensystems der Elemente (PSE) bekannt. Die reduktive Ligandeliminierung zu Metallatomen gelingt mit einer großen Zahl von Verbindungen der Metalle Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Hg und Pb. Begrenzender Faktor sind hier die anionischen Liganden, die ausschließlich Neutralkomplexe bilden müssen. Das gilt in vielen Fällen für Alkyl-, Aryl- oder Carboxylato-Liganden.

10 Geeignete Komplexe müssen eine Zersetzungstemperatur in der Polymermatrix aufweisen, die unterhalb der Zersetzungstemperatur des Polymers liegt und gleichzeitig einen für den Übertritt der freigesetzten Neutralkomplexe in die Gasphase ausreichenden Dampfdruck garantiert.

Die Komplexe müssen eine Zersetzungstemperatur im Temperaturbereich von 0 bis 150°C, vorzugsweise von 20 bis 120°C, und am meisten bevorzugt von 40 bis 100°C aufweisen.

15 Schließlich müssen die Komplexe und das zu dotierende Polymer in miteinander mischbaren, im günstigsten Fall dem gleichen organischen Solvenz löslich sein. Lösungen beider Komponenten müssen sich homogen mischen lassen.

Wenn man das Lösungsmittel der Mischung bei reduziertem Druck abdestilliert, entstehen so homogene 20 Lösungen der Komplexe im Polymer. Diese festen Komplexlösungen sind in vielen Fällen lagerfähig. Erwärmt man das Material unter reduziertem Druck auf die Zersetzungstemperatur der Metallkomplex-Komponente, findet Abspaltung der Liganden statt, und die Metallatome werden freigesetzt. Dieser Schritt sollte langsam durchgeführt werden, damit die Neutralkomplexe ausreichend Zeit zur Diffusion an die Oberfläche des Polymeren haben. Dort treten sie in den Gasraum ein und können gegebenenfalls in einer gekühlten Falle aufgefangen oder mit dem Abgas der Vakuumpumpe abtransportiert werden. Bei rascher Freisetzung der Ligandkomplexe 25 bildet sich ohne Einbuße der Materialqualität ein Schaum aus dem Verbund, der durch Pressen oder Extrudieren in homogenes und kompaktes Material überführt werden kann.

Die Diffusion der Metallatome in der Polymermatrix läßt diese wegen der Abwesenheit stabilisierender Liganden zu Aggregaten wachsender Größe zusammentreten. Die Teilchengröße und ihre Verteilung wird durch ein Wechselspiel zweier Prozesse bedingt:

30 — Einerseits der chemische Vorgang der Aggregation von Atomen und kleineren Teilchen zu den Nanopartikeln, der hauptsächlich vom Metall, dem Polymer und der Temperatur bestimmt wird, und
— andererseits der Teilchendiffusion, die überwiegend von der Viskosität des Mediums und der Größe der Teilchen gesteuert wird.

35 Daß ein solches Wechselspiel existiert, folgt aus dem Befund enger Größenverteilung der Nanopartikel, wenn die oben genannten Bedingungen vollständig eingehalten werden.

Abhängig vom Metall und den konkret verwendeten Liganden ergeben sich für einige Kombinationen große Aggregate von Nanopartikeln im Polymeren. Diese stellen ebenfalls Metall-Polymerverbunde dar, die allerdings 40 die erwünschte homogene Verteilung der Partikel vermissen lassen. Für einige Anwendungen (etwa die magnetische Schirmung oder der farbige Überzug) ist das jedoch nachrangig.

Die Darstellung der Nanometall-Polymerverbunde erfordert homogene Lösungen aus den Metallkomplexen und den thermoplastischen Polymeren. Diese werden erzeugt, indem Lösungen beider Komponenten getrennt in gleichen oder unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt werden und die beiden Lösungen gemischt werden, oder indem beide Komponenten in dem gleichen Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch gelöst 45 werden.

Als Lösungsmittel für das Polymere können alle organischen Lösungsmittel, die einen Siedepunkt von unter 250°C besitzen, oder Wasser oder Gemische davon verwendet werden, solange das Polymere darin löslich ist.

50 Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel sind Toluol, Tetrahydrofuran, Methyltetrahydrofuran, Methylchlorid, Chloroform, Methanol, 2-Methylpyrrolidon oder Gemische dieser Lösungsmittel untereinander oder mit Wasser. Die Konzentration der Polymerlösung hängt von der Löslichkeit des Polymeren ab, sie kann mindestens im Bereich von 10 bis 20 Gew.-% liegen.

Lösungsversuche mit einer Reihe von organischen Solventien zeigen, daß sich THF, MeTHF oder CH₂Cl₂ als Lösungsmittel für PS und PMMA anbieten. Zum Lösen von PVP sind H₂O, CH₂Cl₂ und EtOH geeignet.

55 Die Konzentration der Metallkomplexe in den Lösungsmitteln kann innerhalb eines weiten Bereichs variiert werden und wird durch praktische Gesichtspunkte, wie die Viskosität, Stabilität und Mischbarkeit mit der Lösung des Polymeren, bestimmt. Sie kann vom Fachmann auf geeignete Weise ausgewählt werden. Im allgemeinen betragen die Konzentrationen der thermolabilen Metallprecursor-Verbindung 2 bis 10 Gew.-%. Das Mischungsverhältnis der Lösungen vom Metallkomplex und dem Polymer bestimmt den Metallgehalt der Verbunde.

60 Aus der Lösung aus Metallkomplex und dem thermoplastischen Polymeren wird das oder werden die Lösungsmittel normalerweise bei reduziertem Druck abdestilliert. Der reduzierte Druck wird angewendet, um das oder die Lösungsmittel vollständig entfernen zu können. Das nach Abdestillation der Lösungsmittel erhaltene Produkt wird dann der Thermolyse bei reduziertem Druck unterworfen, und das Produkt wird in den Nanometall-Polymerverbund überführt.

65 Die Thermolyse findet bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C, vorzugsweise von 40 bis 120°C, statt. Im allgemeinen wird reduzierter Druck, beispielsweise im Bereich von 0,001 bis 100 mbar, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 mbar, verwendet.

Die Thermolyse kann auch bei Normaldruck durchgeführt werden, und anschließend kann gegebenenfalls ein Vakuum bei den angegebenen Temperaturen angelegt werden. Es ist jedoch bevorzugt, die Thermolyse bei reduziertem Druck durchzuführen.

Das Verfahren erfordert für Neutalmoleküle diffusionsoffene und thermoplastische Polymere.

Damit sind lineare Polymere besonders dafür geeignet. Neben einer hohen Löslichkeit in organischen Solventien sollten die Polymere auch funktionelle Einheiten aufweisen, mit denen die durch Thermolyse erzeugten Metallatome und -partikel zumindest kurzzeitig stabilisiert werden können. Makromoleküle, deren Monomerbausteine Phenyl-, Ester- oder Amidgruppen tragen, sind geeignet. Neben Polystyrol (PS), mit dem die Stabilisierung von Übergangsmetallatomen, wie Cr, Mo oder W, als Sandwichkomplexe gelingt, bieten sich Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) an.

Die erfindungsgemäßen Nanometall-Polymerverbunde enthalten ein Metall der Gruppen 2 bis 14, einschließlich Lanthanoiden, des periodischen Systems der Elemente. Beispiele für Metalle sind:

4 Be														
12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si		
20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge		
38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn		
56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb		

Lanthanoide

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Bevorzugte Metalle sind Eisen, Cobalt, Nickel, Edelmetalle, wie Palladium, Silber, Platin, Gold und Rhodium, 40
und besonders bevorzugt sind Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium, Platin und Gold.

Das Metall ist in den Nanometall-Polymerverbunden in Konzentrationen von 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 2 Gew.-% bis 18 Gew.-%, enthalten.

Die Metall-Nanopartikel sind in enger Größenverteilung homogen in der Matrix verteilt enthalten. Sie können auch mit wechselnder Größe inhomogen in der Matrix verteilt enthalten sein. Ihre Verteilung hängt von dem Herstellungsverfahren ab und kann vom Fachmann leicht festgestellt werden, beispielsweise durch Elektronenmikroskopie.

Anforderungen an die verwendeten Metallkomplexe

Als Ausgangsverbindungen für die Thermolyse von metallorganischen Substanzen in thermoplastischen Matrices bieten sich Metallcarbonyle oder gut lösliche organometallische Komplexe mit Metallzentren in der Oxidationsstufe 0 und π -gebundenen Aren- und Olefin- sowie σ -Phosphin-, Nitril- und verwandte Liganden an. Carbonyl-, Olefin-, Aren-, Phosphin- und Nitrilkomplexe sind für Übergangsmetalle in großer Zahl gut zugänglich (z. B. S. D. Ittel, C. A. Tolman, *organometallics* 1982, 1, 1432 und L. K. Beard, M. P. Silvon, P. S. Skell, *J. Organomet. Chem.* 1981, 209, 245; C. Elschenbroich, A. Salzer, *organometallchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 3. Auflage, 1990).

Als Beispiele seien hier nur $[(\eta^4\text{-}1,3\text{-Cyclohexadien})\text{-}(\eta^6\text{-p-xylyl})\text{eisen}(0)]$ (B. Goldenstein, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1992) und $[\text{Bis}(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadien})\text{nickel}(0)]$ (S. Otsuka, M. Rossi, J. Chem. Soc. A, 1968, 2630) genannt. Durch Wärmeeinwirkung zersetzen sich diese metallorganischen Verbindungen in das jeweilige elementare Metall und die Liganden.

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Edelmetall-Polymerverbunden (Pd, Ag, Pt, Au), sind Aren- und Olefinkomplexe nur bedingt geeignet. Nur wenige, schwer handhabbare Verbindungen sind zugänglich (R. M. Atkins, R. Mackenzie, P. L. Timms, T. W. Turney, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 764; M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 449). Hier können metallorganische Komplexe in höherer Oxidationsstufe eingesetzt werden (R. J. Puddephatt, I. Treuniger, J. Organomet. Chem. 1978, 319, 129). Die thermische Zersetzung erfolgt reduktiv unter Freisetzung flüchtiger Verbindungen (H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, J. Organometal. Chem. 1978, 144, 255; H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J.

M. van der Kerk, J. Organometal. Chem. 1978, 168, 241).

Neben guter Löslichkeit und einer Koordinationshülle, die ausschließlich aus flüchtigen Liganden besteht, müssen die metallorganischen Ausgangsverbindungen einen Zersetzungspunkt im Temperaturbereich von 0 bis 150°C aufweisen. Ab 0°C sind die Polymerlösungen ausreichend leicht viskos und mit Lösungen der metallorganischen Verbindungen gut mischbar. Im Ölpumpenvakuum (Druckbereich 0,001 bis 100 mbar) können aus den Mischungen homogene Metallkomplex-Polymerverbunde dargestellt werden. Da die Zersetzungspunkte der verwendeten Polymere oberhalb von 150°C liegen, werden durch eine Thermolyse bis zu dieser Temperatur die thermoplastischen Matrices nicht angegriffen und ihre Eigenschaften nicht einschneidend verändert.

Ein Abbau des Polymergerüsts durch die Metallpartikel wurde nicht beobachtet. Weiterhin ist wichtig, daß sich das verwendete Lösungsmittel aus dem Gemisch unterhalb der Zersetzungstemperatur des Metallkomplexes im Vakuum entfernen läßt, damit die freigesetzten Metallatome und Primärpartikel nur im Polymer, nicht aber in einer dünnflüssigen Polymerlösung diffundieren. Dieses würde zu einer unkontrollierten Partikelagglomeration und damit zu einer breiten Partikelgrößenverteilung führen. Die Bedingung ist für die üblichen und hier verwendeten Lösungsmittel, wie Toluol, THF, MeTHF oder Methylenchlorid, gut erfüllt.

Anforderungen an die Liganden der Komplexe

Damit die Liganden bei der Zersetzung der Komplexe in der Polymermatrix über die Gasphase abtransportiert werden können, müssen sie im Polymer diffundieren und bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von mindestens 10 mbar aufweisen. Neutralliganden müssen zur Bindung mit dem Metall mindestens eine Donorfunktion aufweisen. Als Neutralliganden sind prinzipiell geeignet:

CO, Nitrile (NCR, R = Alkyl, Aryl), Isonitrile (CNR, R = Alkyl, Aryl), Phosphine (PR₃, R = H, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Halogen), Alkene (Ethen, terminale oder interne Alkene mit Kettenlängen oder Ringgrößen bis zu etwa 12 C-Atomen), Di-, Tri-, oder Tetraene (Kettenlänge oder Ringgröße wie die Alkene, Doppelbindungen konjugiert oder isoliert), Alkine (Acetylen, terminale oder interne Alkine, Kettenlänge oder Ringgröße wie die Alkene) und Arene (mono- oder bicyclische Arene mit oder ohne Substituenten, einschließlich heterocyclischer Arene, wie Pyridin- oder Phosphinin-Derivate).

Als Substituenten der Liganden können neben Alkyl-, Aryl-, Ester- und Ethergruppen auch Halogenatome oder Silylgruppen auftreten, sofern die Siedepunkte der Liganden unter etwa 250°C bei Normaldruck bleiben. Komplexe mit niedrigeren Zersetzungspunkten erfordern Liganden mit höherer Flüchtigkeit, also niedrigeren Siedepunkten.

Als (formal) anionische Liganden für Edelmetalle kommen in Frage: Alkyl, Allyl, Aryl, Silyl, Acetat und Carboxylat. Die Bedingungen für die Siedepunkte der Eliminierungsprodukte (beispielsweise Hexadien aus Allylkomplexen, allgemein R₂ aus M-R-Bindungen) sind gleich wie bei den Neutralliganden.

Die anionischen Liganden können gemeinsam mit den oben angegebenen Neutralliganden in einem Metallkomplex auftreten.

Generelle Synthese für geeignete Metallkomplexe

Da die Komplexe bei mild thermischer Belastung ohne weitere Nebenprodukte eindeutig in freie Liganden und Metallatome zerfallen müssen, bietet es sich an, die Synthese von für den Zweck maßgeschneiderten Komplexen aus freien Metallatomen, wie sie im Metaldampf vorkommen, und unzersetzt flüchtigen Liganden durchzuführen. Solche Metaldampfsynthesen sind seit 1969 bekannt (P. L. Timms, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969, 1033; R. Mackenzie, P. L. Timms, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 650), und sie wurden in der Vergangenheit von uns zu einer neuen Synthesemethode ausgebaut (U. Zenneck, Angew. Chem. 1990, 102, 171).

Dazu läßt man den Metaldampf unter Vakuum (0,001 mbar oder besser) in einem speziellen Reaktor in eine gekühlte Lösung (-120 bis -80°C, tiefschmelzende, chemisch inerte Lösungsmittel, wie Methylcyclohexan, THF, MeTHF, Di-nbutylether etc.; Toluol kann gleichzeitig die Funktion eines Lösungsmittels und des Liganden übernehmen) eines Liganden einkondensieren, wobei sich eine reaktive Zwischenverbindung bildet. Alternativ kann der Metaldampf und der Ligand oder eine Ligand/Lösungsmittelmischung gemeinsam an einer mit flüssigem Stickstoff (-196°C) gekühlten Wand kondensiert werden (Cokondensationsreaktion).

Durch die Wahl des Metalls und des Liganden wird die Zersetzungstemperatur der Zwischenverbindung im Bereich von 0 bis -80°C eingestellt. Noch unterhalb der Zersetzungstemperatur der Zwischenverbindung wird ein zweiter Ligand eingeschleust, der entweder den Metallkomplex so weit stabilisiert, daß er direkt für die oben angegebenen Zwecke geeignet ist, oder aber eine zweite, etwas stabilere und damit lagerfähige Zwischenverbindung liefert. Diese kann dann in einem dritten Reaktionsschritt in das gewünschte Molekül überführt werden.

Alternativ kann der Metaldampf auch mit ternären Mischungen aus zwei neutralen Liganden und einem Solvenz direkt zu Komplexen mit zwei verschiedenen Ligandtypen umgesetzt werden. Etwa auftretende Produktmischungen müssen dann chromatographisch getrennt werden.

Die Methode ist systematisch für die Metalle Fe, Co und Ni entwickelt worden (U. Zenneck, Angew. Chem. 1990, 102, 171), ist aber grundsätzlich nicht auf diese Elemente beschränkt. Es handelt sich um ein auf alle metallischen Elemente übertragbares Verfahren. Als Liganden kommen die oben beschriebenen Neutralverbindungen in Frage, insbesondere Alkene, Diene, Arene und Alkine. Durch Zahl, Eigenschaften und Anordnung der Substituenten und durch den Ersatz von Alkenen durch Diene (isoliert oder konjugiert) lassen sich die Eigenschaften der Komplexe gezielt einstellen (Löslichkeit in Solvenzien und in der Polymermatrix, Zersetzungstemperatur, Dampfdruck der Liganden).

Es ist nicht unbedingt erforderlich, daß die aus Metaldämpfen erzeugten reaktiven Zwischenverbindungen isoliert oder charakterisiert werden, mechanistische Studien werden dadurch jedoch erleichtert. In dieser Erfin-

ung sind auch zwei reaktive Pt-Ligand-Cokondensate erfolgreich zur Darstellung von Nanometall-Polymer-verbunden eingesetzt worden. Der direkte Eintrag von Metallatomen aus der Gasphase in Polymerlösungen hat sich aber bislang nicht als geeignete Methode zur Darstellung von homogenen Nanometall-Polymerverbunden erwiesen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

5

Ausgangsverbindungen

Lösungsmittel:

Handelsübliche Lösungsmittel in Synthesequalität werden durch Rückflußkochen über Alkalimetall/Benzophenon unter N_2 -Schutzgas absolutiert und vom Sauerstoff befreit.

Polymere:

Die als Polymermatrix verwendeten Thermoplaste Lucryl G66 (PMMA), Polystyrol N 168 (PS) und Kollion 90 (PVP) sind Produkte der BASF-AG, Ludwigshafen, die als Granulate eingesetzt werden.

Metallkomplexe:

Die als Metallquelle verwendeten Substanzen wurden analog zu in der Literatur beschriebenen Synthesen erhalten.

Eisen:

$[(\eta^4-1,3\text{-Cyclohexadien})(\eta^6\text{-p-xylol})\text{eisen}(0)]$ B. Goldenstein, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1992.

Die Synthese erfolgt vollständig analog (Ansatzgröße, Ausbeute, Eigenschaften) zur nachfolgenden Substanz:

$[(\eta^4-1,5\text{-Cyclooctadien})(\eta^6\text{-p-xylol})\text{eisen}(0)]$

Die Synthese ist nachfolgend beschrieben. Sie ist exemplarisch für die maßgeschneiderte Darstellung geeigneter Komplexe aus Metaldampfreaktionen.

Nickel:

$[\text{Bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{nickel}]$

G. Wilke, B. Bogdanovic', Angew. Chem. 1961, 73, 756.

$[\text{Bis}(\eta^4-1,5\text{-cyclooctadien})\text{nickel}(0)]$

S. Otsuka, M. Rossi, J. Chem. Soc. A 1968, 2630. Das $(\text{COD})_2\text{Ni}$ kann auch durch Cokondensation von Ni-Gas und COD dargestellt werden.

Cobalt:

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$

98% Alfa, Johnson-Matthey oder vergleichbares Produkt.

$[(\eta^2-2\text{-Butin})(\eta^6\text{-toluol})\text{cobalt}(0)]$

$[(\eta^2-2\text{-Butin})\text{bis}[(\eta^6\text{-toluol})\text{cobalt}(0)]]$

L. Vasquez, H. Pritzkow, U. Zenneck, Angew. Chem. 1988, 100, 705.

Gold:

$[\text{Cyclohexylisocyanid(methyl)gold(I)}]$

R. J. Puddephatt, I. Treunicht, J. Organomet. Chem. 1978, 319, 129.

Palladium:

$\text{Bis(acetato)palladium(II)}$

T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1965, 3632.

$[(\eta^4-1,5\text{-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$

M. Rudler-Chauvin, H. Rudler, J. Organomet. chem. 1977, 134, 115; R. G. Pearson, C. D. Gregory, J. Am. chem. Soc. 1976, 98, 4098.

Platin:

P(OMe)_3 -stabilisiertes Platin/Mesitylen-Cokondensat

S. T. Lin, M. T. Franklin, K. J. Klabunde, L. Jangmuir 1986, 2, 259.

Herstellungsbeispiel 1

Synthese von $[(\eta^4-1,5\text{-Cyclooctadien})(\eta^6\text{-p-xylol})\text{eisen}(0)]$

(exemplarisch für die maßgeschneiderte Darstellung eines geeigneten Komplexes aus einer Metaldampfreaktion)

Ansatz:

23,2 ml (189 mmol) 1,5-Cyclooctadien

30,0 ml (245 mmol) p-Xylol in 250 ml Methylcyclohexan

(handelsübliche Chemikalien in Synthesequalität, entgast und entwässert)

8,20 g (147 mmol) Eisen (grob zerteilte Walzstahlstücke).

Im Rotationsverdampfer (U. Zenneck, Chemie in unserer Zeit, 1993, 27, 208) wird bei einer Stromstärke von 45 bis 60 A, einem Druck von 10^{-2} Pa und einer Kühlbadtemperatur von -110°C das Eisen in die Reaktionslösung aus Cyclooctadien und p-Xylol in Methylcyclohexan kondensiert. Das Gemisch verfärbt sich innerhalb 1 h braun.

Nach Abschluß der Metallverdampfung läßt man die Reaktionsmischung auf -40°C erwärmen und entnimmt sie dem Reaktor. Man filtriert bei -30°C über mit 5% H_2O desaktiviertes Al_2O_3 (Riedel-de-Haen, Aluminiumoxid S) und entfernt das Lösungsmittel, unumgesetztes Dien und p-Xylol im Vakuum. Der Rückstand wird in 150 ml PE aufgenommen und nochmals in der Kälte über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert. Beim Einengen der Lösung fällt ein orangeroter pulvriger Feststoff aus. Nach Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum

können 11,30 g (42,0 mmol, 29% bezogen auf das eingesetzte Eisen) $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})(\eta^6\text{-p-xylyl})\text{Fe}(0)]$ isoliert werden. Dieses ist bei -30°C in Substanz unbegrenzt haltbar, Lösungen zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam. Spektroskopische Daten des Komplexes:

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 270 $\{M^+, 18,7\}$, 164 $\{[M-C_8H_{10}]^+, 23,2\}$, 162 $\{[M-C_8H_{12}]^+, 16,9\}$, 108 $\{[C_8H_{12}]^+, 18,0\}$, 106 $\{[C_8H_{10}]^+, 64,3\}$, 91 $\{[(C_8H_{10})-(CH_3)]^+, 100\}$, 78 $\{[C_6H_6]^+, 39,5\}$. $^1\text{H-NMR}$ (200,0 MHz, -60°C , Toluol- d_8) δ in ppm: 3,87 (s, 4H), 2,75 (m, 4H), 2,53 (m, 4H), 2,07 (s, 6H), 2,00 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\{^1\text{H}\}$, 50,3 MHz, -60°C , Toluol- d_8) δ in ppm: 100,9 (s), 85,6 (s), 66,4 (s), 33,1 (s), 19,0 (s).

Herstellungsbeispiel 2

Darstellung von Polymerlösungen

Systematische Löseversuche ergaben: Als Lösungsmittel für PMMA und PS sind THF, MeTHF und CH_2Cl_2 am besten geeignet, für PVP bieten sich besonders H_2O , EtOH, CH_2Cl_2 und 2-Methylpyrrolidon an.

Das Polymergranulat wird bei RT mit dem trockenen Lösungsmittel versetzt. Man läßt 12 h rühren und erhält klare, leicht viskose Lösungen. Einwaagen und Lösungsmittelvolumina sind in der Tabelle 1. zusammengestellt.

Tab. 1.

Verwendete Polymerlösungen

				5
	Polymer	Lösungs- mittel	Bedingungen	
				10
Lösung A	10,0 g PMMA	50 ml THF		
Lösung B	9,5 g PMMA	95 ml THF	getrocknet, siehe unten	15
Lösung C	25,0 g PMMA	250 ml MeTHF		20
Lösung D	3,0 g PMMA	20 ml CH ₂ Cl ₂		25
Lösung E	5,0 g PMMA	30 ml CH ₂ Cl ₂		30
Lösung F	2,0 g PVP	20 ml EtOH		35
Lösung G	2,0 g PVP	15 ml 2-Methyl- pyrrolidon		40
Lösung H	3,0 g PVP	20 ml CH ₂ Cl ₂		45
Lösung I	15,0 g PS	150 ml THF		50
Lösung J	9,1 g PS	91 ml THF	getrocknet, siehe unten	
Lösung K	3,0 g PS	20 ml CH ₂ Cl ₂		

Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren aus den Polymerlösungen

Man versetzt 10,0 g PMMA oder PS mit 100 ml absolutiertem THF und läßt 24 h bei RT rühren. Der Kunststoff löst sich vollständig. Anschließend läßt man die Lösung über eine Al₂O₃-Säule (im Hochvakuum bei 250° C entwässert, 20,0 x 2,5 cm) laufen. Man spült dreimal mit je 20 ml THF(abs.) und entfernt das Lösungsmittel der vereinigten Eluate im Vakuum. Es bildet sich ein klarer Polymerschäum. Je Gramm dieses getrockneten Kunststoffschums werden 10 ml THF(abs.) zugegeben und nach 12 h Rühren bei RT erhält man eine homogene Lösung.

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Man entfernt aus jeweils 10 ml der Lösungen I und J (vgl. Tab. 1.) das Lösungsmittel bei RT im Vakuum und

tempert den erhaltenen Polymerschäum 30 min bei 150°C im Ölpumpenvakuum. TEM-Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Trockenschnitten der beiden Proben zeigen bei 50000-facher Vergrößerung keine Veränderungen gegenüber dem Ausgangsmaterial.

5 Ergebnis

Wiederholtes Lösen und Trocknen über Al₂O₃ wirkt sich nicht auf die Struktur der Polymere aus.

10 Eisenverbunde

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß die verwendeten Eisenkomplexe $[(\eta^4\text{-}1,3\text{-Cyclohexadien})(\eta^6\text{-p-xylo})\text{eisen}(0)]$ und $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})(\eta^6\text{-p-xylo})\text{eisen}(0)]$ sich bei 100 bis 120°C in metallisches Eisen und die chemisch unveränderten, freien Liganden zersetzen.

15 Beispiel 1

Thermolyse von $[(\eta^4\text{-}1,3\text{-Cyclohexadien})(\eta^6\text{-p-xylo})\text{eisen}(0)]$ in PMMA

Ansatz:

20 15 ml Lösung A (vgl. Tab. 1.)

300 mg (1,2 mmol) $[(\eta^4\text{-}1,3\text{-Cyclohexadien})(\eta^6\text{-p-xylo})\text{eisen}(0)]$.

Der Komplex wird bei Raumtemperatur (RT) in der Polymerlösung gelöst. Die erhaltene hochviskose orange Lösung wird zur Filmbeschichtung mit 15 ml THF verdünnt. Es werden zwei PMMA-Trägerplatten (2 × 2 × 0,5 cm) mit wenigen Tropfen der Reaktionsmischung und der Hilfe eines Spincoaters beschichtet. Einer der Filme wird 1 min auf 150°C erwärmt, wobei sich der gelbe Film schwarz färbt (Probe I). Der andere Film (Probe II) wird keiner weiteren Behandlung unterzogen. Der Eisenanteil bezogen auf die Kunststoffmatrix beträgt 2,2%.

30 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit OsO₄ kontrastierte Dünnschnittaufnahmen zeigen bei 50000-facher Vergrößerung homogen verteilte Partikel in der Polymermatrix. Bei der erwärmten Probe (Probe I) haben die Partikel eine durchschnittliche Größe von 10 nm (Fig. 1). Probe II weist Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 3 nm auf.

35 UV-spektroskopische Untersuchungen

Da sich bei einer Wellenlänge von 280 nm die breite Absorptionbande des Trägermaterials mit den zu erwartenden Banden des Eisenkomplexes überlagert, können keine Aussagen über die Zusammensetzung der Partikel gemacht werden. Die erhaltene Absorptionskurve ist bei Probe I verglichen mit Probe II verbreitert. Man kann daher auf verschiedenartige Füllstoffe in der Polymermatrix schließen.

Ergebnis

Durch gemeinsames Lösen von Polymer und Komplex und anschließendes Trocknen können Verbunde von PMMA mit homogen dispergierten Eisen-Nanopartikeln erhalten werden. Erwärmen führt zu Veränderungen der Füllstoffe.

Beispiel 2

Thermolyse von $[(\eta^4\text{-}1,3\text{-Cyclohexadien})(\eta^6\text{-p-xylo})\text{eisen}(0)]$ in PS

Ansatz:

20 ml der getrockneten Lösung J (vgl. Tabelle 1)

840 mg (3,5 mmol) $[(\eta^4\text{-}1,3\text{-Cyclohexadien})(\eta^6\text{-p-xylo})\text{eisen}(0)]$ in 10 ml THF.

Der Komplex wird in THF gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose orange Lösung. Das Reaktionsgemisch wird in zwei Proben von jeweils 15 ml aufgeteilt und von beiden Proben das Lösungsmittel bei RT im Vakuum entfernt. Man erhält einen orange gefärbten Polymerschäum. Probe I dient zu Vergleichsuntersuchungen am unzersetzten Polymerverbund. Probe II wird langsam unter reduziertem Druck erhitzt. Ab einer Temperatur von 120°C tritt Farbvertiefung und langsame Schwarzfärbung ein. Bei 150°C zeigt die Probe durchgehend schwarze Farbe. Man erhitzt weiter auf 160°C und hält diese Temperatur 30 min, um die vollständige Zersetzung des Eisenkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen schwarzen Polymerschäum. Der Eisenanteil beträgt 9,8% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

65 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Probe I:

Die Dünnschnittaufnahme mit 50000-facher Vergrößerung zeigt Agglomeration von Partikeln mit Durchmes-

sern von 20 bis 30 nm zu Teilchen mit einer Größe von 100 bis 500 nm. Die Verteilung innerhalb der Polymermatrix ist inhomogen.

Probe II:

Die OsO₄ kontrastierte Dünnschnittaufnahme mit 20000-facher Vergrößerung zeigt Partikel mit Durchmessern von 20 bis 30 nm. Die Teilchen sind homogen über die Matrix verteilt (Fig. 2).

Röntgenbeugungsuntersuchungen der Probe II

Röntgenbeugungsdaten von Probe II^a

$2 \Theta [^\circ]$	$d [\text{\AA}]$	Int. [%]
44,7 ^b	2,03	100
65,0	1,43	18

^a $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$. ^b $\beta = 0,40^\circ$.

Die Daten entsprechen kristallinem α -Eisen.

Ergebnis

Durch Zersetzung des thermolabilen Eisenkomplexes $[(\eta^4\text{-}1,3\text{-Cyclohexadien})(\eta^6\text{-p-xylyl})\text{eisen}(0)]$ in getrocknetem PS können Verbunde mit homogener Füllstoffverteilung aus kristallinem α -Eisen als Nanopartikel erzeugt werden.

Gleichwertig homogene Nanoeisen-PMMA-Verbunde (Partikelgröße 10 bis 20 nm) können mit der Lösung B (Tab. 1.) und $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})(\eta^6\text{-p-xylyl})\text{eisen}(0)]$ auf dem gleichen Weg erhalten werden (Eisenanteil z. B. 8,1%).

Magnetische Messungen

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurden Messungen auf einer Magnetischen Waage im inhomogenen Magnetfeld unter Feldstärkenvariation ($190 < H < 806 \text{ Oe}$) durchgeführt (Bruker Forschungsmagnet B-E 10, Mettler Mikrowaage M5). Als Probengefäße dienen unter Inertgas abgeschmolzene Glasröhrchen, als Eichsubstanzen KCl, CuSO₄ · 5H₂O und NiSO₄ · 7H₂O. Diamagnetische Korrekturen für das Glas und die Polymere wurden bestimmt, sind aber wegen der Stärke des beobachteten Ferromagnetismus kleiner als der Meßfehler. Als Vergleichsmaterial wurde 10% feines Eisenpulver (Merck, 10 μ) in PMMA eingebettet. Dessen Sättigungsmagnetisierung M_s wurde zu 250 G bestimmt.

Ergebnis

Die Nanoeisen-PMMA-Verbunde sind ferromagnetisch mit einer mittleren Sättigungsmagnetisierung M_s von 16 G. Der starke Abfall der Magnetisierung gegenüber makroskopischen Eisenpartikeln kann mit dominanten Randeffekten bei Nanopartikeln erklärt werden. Nur im Innern der Partikel können sich die Elementarmagnete weitgehend ungestört parallel ausrichten. Das steht aber einer möglichen Anwendung als magnetisches Speichermedium nicht im Weg.

Oxidation eines Nanoeisen-PMMA-Verbundes

Um auszuschließen, daß die magnetischen Messungen durch paramagnetische Fe(II)- und Fe(III)-Verunreinigungen merklich verfälscht sind, wird eine Probe des Nanoeisen-PMMA-Verbundes längere Zeit dem Luftsauerstoff ausgesetzt, so daß eine Oxidation der Eisenpartikel zu Eisenoxidpartikeln stattfindet. Damit kann gleichzeitig eine Abschätzung der Oxidationsgeschwindigkeit der Nanopartikel in der PMMA-Matrix durch den Sauerstoff der Luft stattfinden. Auch nach 6 Tagen Expositionszeit der Probe ist noch etwa 40% der ohne Luftkontakt beobachteten Sättigungsmagnetisierung vorhanden. Der Ferromagnetismus überwiegt also ganz deutlich. Meßfehler durch paramagnetische Verunreinigungen spielen keine signifikante Rolle. Bei der Oxidation ändert sich die Farbe von schwarz nach rostbraun. Elektronenmikroskopische Aufnahmen langzeitoxidierter Proben zeigen homogen verteilte Nanopartikel gleicher Größe wie vor der Oxidation.

Nickelverbunde

In Vorversuchen wurde sichergestellt, daß die verwendeten Nickelkomplexe sich thermisch in metallisches Nickel und die chemisch unveränderten freien Liganden bei COD_2Ni bzw. dem reinen Kupplungsprodukt Hexadien der Liganden von Allyl_2Ni zersetzen.

Beispiel 3

Thermolyse von $[\text{Bis}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})\text{nickel}(0)]$ in PMMA

Ansatz:

20 ml Lösung A (vgl. Tab. 1.)

218 mg (0,8 mmol) $[\text{Bis}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})\text{nickel}(0)]$ in 10 ml THF.

Der Komplex wird in THF gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose ockerfarbene Lösung. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung bei RT im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein ockerbrauner Polymerschäum. Dieser wird unter reduziertem Druck langsam auf 100 bis 110°C erhitzt. Die Probe zeigt durchgehende Schwarzfärbung. Man tempert weitere 30 min bei 110°C, um die vollständige Zersetzung des Nickelkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen schwarzen Polymerschäum. Der Nickelanteil beträgt 2,3% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Analog kann auch ein Produkt mit einem Metallgehalt von 9% hergestellt werden.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Trockenschnitt der Probe zeigt bei 100000-facher Vergrößerung feine Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 10 bis 15 nm und homogener Verteilung in der Matrix.

Ergebnis

$[\text{Bis}(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})\text{nickel}(0)]$ eignet sich als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Nickel-Polymerverbunden mit homogen dispergierten Füllstoffpartikeln im Nanometerbereich.

Magnetische Messungen

Die Verbunde sind ferromagnetisch mit einer mittleren Sättigungsmagnetisierung $M_s = 10 \text{ G}$.

Beispiel 4

Thermolyse von $[\text{Bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{nickel}]$ in PMMA

Ansätze:

Probe I:

10 ml Lösung A (vgl. Tab. 1.)

94 mg (0,7 mmol) $[\text{Bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{nickel}]$ in 1 ml THF

Probe II:

10 ml Lösung A (vgl. Tab. 1.)

374 mg (2,7 mmol) $[\text{Bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{nickel}]$ in 4 ml THF

Probe III:

10 ml Lösung A (vgl. Tab. 1.)

842 mg (6,0 mmol) $[\text{Bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{nickel}]$ in 9 ml THF.

Der Komplex wird in THF gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene ockergelbe Polymerschäum unter reduziertem Druck langsam erhitzt. Ab 75°C tritt Farbvertiefung und langsame Schwarzfärbung der Proben ein. Bei 100°C zeigen die Proben durchgehend schwarze Farbe. Man erhitzt weiter auf 150°C und hält diese Temperatur 30 min, um die vollständige Zersetzung des Nickelkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen schwarzen Polymerschäum. Der Nickelanteil in Probe I beträgt 2,1%, in Probe II 7,9% und in Probe III 17,6% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Dünnschnittaufnahmen aller drei Proben zeigen bei 100000-facher Vergrößerung Partikel mit Durchmessern von 5 bis 10 nm. Die Verteilung in der Polymermatrix ist homogen (Fig. 3.)

Ergebnis

Die Größe der durch thermische Zersetzung von $[\text{Bis}(\eta^3\text{-allyl})\text{nickel}]$ in PMMA erhaltenen Nickel-Nanopartikel ist unabhängig von der eingesetzten Komplexkonzentration.

Cobaltverbunde

Aus früheren Untersuchungen war bekannt, daß die eingesetzten Aren(alkin)cobalt-Komplexe bei der thermischen Zersetzung metallisches Cobalt, Toluol und Hexamethylbenzol als Cyclotrimerisierungsprodukt des Butins liefern (L. Vasquez, Dissertation, Universität Heidelberg, 1988) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ liefert metallisches Cobalt und freies CO. 5

Beispiel 5

Thermolyse von $[(\eta^2\text{-2-Butin})(\eta^6\text{-toluol})\text{cobalt}(0)]$ und $[(\mu^2\text{-2-Butin})\text{bis}[(\eta^6\text{-toluol})\text{cobalt}(0))]$ in PS 10

Ansatz:

10 ml der getrockneten Lösung J (vgl. Tab. 1.)

20 ml (43,6 mg; 0,7 mmol komplexgebundenes Cobalt) einer Lösung von $[(\eta^2\text{-2-Butin})(\eta^6\text{-toluol})\text{cobalt}(0)]$ und $[(\mu^2\text{-2-Butin})\text{bis}[(\eta^6\text{-toluol})\text{cobalt}(0))]$ in Toluol. 15

Die Lösungen der Cobaltkomplexe und des Polymers werden bei RT 5 min homogenisiert. Man erhält eine grünschwärze viskose Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene dunkle Polymer-schaum unter reduziertem Druck langsam auf 150°C erhitzt. Man tempert die Probe 30 min bei dieser Temperatur, um die vollständige Zersetzung der Cobaltkomplexe sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen schwarzen Polymerschaum. Der Cobaltanteil beträgt 4,1% bezogen auf die Kunststoffmatrix. 20

Ergebnis

Die eingesetzten Aren(alkin)cobalt-Komplexe liefern einen Cobalt-Polymerverbund, der nicht näher charakterisiert wurde. 25

Beispiel 6

Thermolyse von Dicobaltoctacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in PMMA 30

Ansatz:

8,1 ml der getrockneten Lösung B (vgl. Tab. 1.)

61 mg (17,8 mmol) Dicobaltoctacarbonyl, frisch sublimiert.

Der Komplex wird der Polymerlösung zugegeben. Nach 5 min Rühren bei RT erhält man eine klare, rot-orangefarbene, leichtviskose Lösung. Diese wird langsam im N_2 -Gegenstrom in ein Röhrchen gefüllt. Man vertreibt das Lösungsmittel in einem leichten N_2 -Strom und erhält durch eine langsame Rotation einen klaren Polymerfilm an der Wand des Probengefäßes. Im Anschluß wird restliches Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch der Komplex-Polymerverbund gleichmäßig im Röhrchen aufgeschäumt wird. Zur Zersetzung des Cobaltkomplexes erhitzt man unter reduziertem Druck 5 min auf 150°C. Das Probenröhrchen mit dem so erhaltenen schwarzen Polymerschaum wird nach Abkühlen auf RT unter Inertgas abgeschmolzen. Der Cobaltanteil in der Probe beträgt 2,6% bezogen auf die Kunststoffmatrix. 40

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Eine Dünnschnitt-Einbettung der Probe zeigt bei 50000- bzw. 100000-facher Vergrößerung Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 5 bis 10 nm. Durch Sublimation während des Zersetzungs Vorganges treten Partikelhäufungen in den Randzonen der Polymermatrix auf. 45

Ergebnis

Die Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in PMMA liefert einen Nanocobalt-PMMA-Verbund guter Homogenität. 50

Magnetische Messungen

Der Cobalt-Polymerverbund ist stark ferromagnetisch. Die durchschnittliche Sättigungsmagnetisierung M_s wurde zu 106 G bestimmt. 55

Goldverbunde

Die Thermolyse von Goldverbindungen ist gut untersucht. Aus [Cyclohexylisocyanid-(methyl)gold(I)] bilden sich beispielsweise metallisches Gold, das Isonitril und Ethan als Kupplungsprodukt der Methylgruppe (R. J. Puddephatt, I. Treunicht, J. Organomet. Chem. 1978, 319, 129; H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, J. Organometal. Chem. 1978, 144, 255; H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, J. Organometal. Chem. 1978, 168, 241). 60

Beispiel 7

Thermolyse von [Cyclohexylisocyanid(methyl)gold(I)] in PMMA 65

Ansatz:

20 ml Lösung D (vgl. Tab. 1.)

218 mg (0,8 mmol) [Cyclohexylisocyanid(methyl)gold(I)] in 10 ml CH_2Cl_2 .

Der Komplex wird in CH_2Cl_2 gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung bei RT im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein ockerbrauner Polymerschaum. Dieser wird unter reduziertem Druck langsam auf 150°C erhitzt. Die Probe zeigt durchgehende Violettfärbung. Man tempert weitere 30 min bei 150°C, um die vollständige Zersetzung des Goldkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen violetten Polymerschaum. Der Goldanteil beträgt 5,3% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Direktschnitt (naß) der Probe zeigt bei 100000-facher Vergrößerung Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 30 bis 40 nm und homogener Verteilung in der Matrix (Fig. 4a). Die Partikelgrößenverteilung ist eng (Fig. 4b).

Röntgenbeugungsuntersuchungen

Röntgenbeugungsdaten^a

20

25

30

35

2 Θ [°]	d [Å]	Int. [%]
38,2 ^b	2,35	100
44,4	2,04	52
64,7	1,44	32

^a $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$. ^b $\beta = 0,2^\circ$.

40

Die beobachteten Netzebenenabstände stimmen mit kristallinem, elementarem Gold überein.

Ergebnis

45

[Cyclohexylisocyanid(methyl)gold(I)] eignet sich als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Gold-PMMA-Verbunden mit homogen dispergierten Füllstoffpartikeln im Nanometerbereich.

Untersuchungen zu nichtlinear optischen (NLO) Eigenschaften von Goldverbunden

50

Probenpräparation: 20 g des Gold-PMMA-Schaumes, dargestellt wie oben beschrieben, werden in 5 ml CHCl_3 unter Rühren bei RT gelöst. Man erhält eine stabile, violette Lösung, die mit Hilfe eines Spincoaters zu einer ebenso violetten Schicht mit 200 nm Schichtdicke verarbeitet wird.

55

UV-spektroskopische Untersuchungen

Das Spektrum des Gold-PMMA-Verbundes in CHCl_3 zeigt eine scharfe Absorptionsbande bei 522 nm, sowie zwei Schultern in der breiten Bande des Polymers bei 330 und 230 nm.

60

Entartetes Vierwellenmischungsexperiment

Im Experiment wird ein modengekoppelter Titan-Saphirlaser (100 fs Pulsdauer, Durchstimmbereich 700 bis 1050 nm) sowohl zur Erzeugung der Interferenzpulse als auch für den Abfragepuls verwendet. Die variable Zeitverzögerung zwischen Abfrage und Gittererzeugung wird über rechnergesteuerte Verzögerungsstrecken (100 fs = 30 μm) eingestellt.

65

Parallele Polarisation:

— 400 fs bis 100 fs; Signalintensität 0,99; scharfes Signal.

100 fs bis 1000 fs; Signalintensität 0,15 bis 0,35; keine Relaxation; Linie parallel zur Nulllinie.

Senkrechte Polarisation:

0 fs bis 100 fs; Signalintensität 0,10 bis 0,20; keine Relaxation; monotoner Anstieg des Signals.

Ergebnis

Die Probe zeigt einen NLO-Effekt.

5

Beispiel 8

Thermolyse von [Cyclohexylisocyanid(methyl) gold(I)] in PS

10

Ansatz:

20 ml Lösung K (vgl. Tab. 1.)

218 mg (0,8 mmol) [Cyclohexylisocyanid(methyl)gold(I)] in 10 ml CH₂Cl₂.

Der Komplex wird in CH₂Cl₂ gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung bei RT im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein ockerbrauner Polymerschäum. Dieser wird unter reduziertem Druck langsam auf 150°C erhitzt. Die Probe zeigt durchgehende Violettfärbung. Man temperiert weitere 30 min bei 150°C, um die vollständige Zersetzung des Goldkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen violetten Polymerschäum. Der Goldanteil beträgt 5,3% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

15

20

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Direktschnitt (naß) der Probe zeigt bei 100000-facher Vergrößerung Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 30 bis 40 nm und homogener Verteilung in der Matrix.

25

Röntgenbeugungsuntersuchungen**Röntgenbeugungsdaten^a**

30

2 Θ [°]	d [Å]	Int. [%]
38,2 ^b	2,35	100
44,4	2,04	52
64,7	1,44	32

35

40

45

^a λ (Cu-K α) = 1,5406 Å. ^b β = 0,2°.

50

Die beobachteten Netzebenenabstände stimmen mit kristallinem, elementarem Gold überein.

Ergebnis

[Cyclohexylisocyanid(methyl)gold(I)] eignet sich als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Gold-PS-Verbunden mit homogen dispergierten Füllstoffpartikeln im Nanometerbereich.

55

Beispiel 9

Thermolyse von [Cyclohexylisocyanid(methyl) gold(I)] in PVP

60

Ansatz:

20 ml Lösung H (vgl. Tab. 1.)

218 mg (0,8 mmol) [Cyclohexylisocyanid(methyl)gold(I)] in 10 ml CH₂Cl₂.

65

Der Komplex wird in CH₂Cl₂ gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung bei RT im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein ockerbrauner Polymerschäum. Dieser wird unter reduziertem Druck langsam auf 150°C

erhitzt. Die Probe zeigt durchgehende Violettfärbung. Man tempert weitere 30 min bei 150°C, um die vollständige Zersetzung des Goldkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen violetten Polymerschaum. Der Goldanteil beträgt 5,3% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

5 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Direktschnitt (naß) der Probe zeigt bei 100000-facher Vergrößerung Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 20 bis 170 nm und inhomogener Verteilung in der Matrix.

10 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Röntgenbeugungsdaten^a

15	$2\theta [^\circ]$	$d [\text{\AA}]$	Int. [%]
20	38,2 ^b	2,35	100
25	44,4	2,04	52
30	64,7	1,44	32

^a $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$. ^b $\beta = 0,2^\circ$.

35 Ergebnis

Bei der Thermolyse des Komplexes wird ein Gold-PVP-Verbund mit Nanopartikeln in einer breiten Größenverteilung und in inhomogener Verteilung erhalten.

40 Palladiumverbunde

Der thermische Abbau der eingesetzten Pd-Verbindungen ist noch nicht vollständig aufgeklärt. In allen Fällen bildet sich elementares Pd noch unklarer Reinheit und in der Wärme flüchtige organische Verbindungen. Beim Bis(acetato)Pd(II) konnten CO₂, MeCOOH, (MeCO)₂O, Me₂CO, CH₂CO, und Methan als flüchtige Komponenten nachgewiesen werden (D. Weishaupt, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1995).

Beispiel 10

Thermolyse von $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in PMMA

50

Ansatz:

20 ml Lösung D (vgl. Tab. 1.)

404 mg (1,7 mmol) $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in 10 ml CH₂Cl₂.

Der Komplex wird in CH₂Cl₂ gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose farblose Lösung. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung bei RT im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein weißer Polymerschaum. Dieser wird unter reduziertem Druck langsam erhitzt. Ab einer Temperatur von 30°C ist beginnende Schwarzfärbung der Probe zu beobachten. Bei 50°C zeigt die Probe durchgehend schwarze Farbe. Man tempert weitere 30 min bei 50°C, um die vollständige Zersetzung des Palladiumkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen schwarzen Polymerschaum.

60 Der Palladiumanteil beträgt 6,0% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Ein Dünnschnitt der Probe zeigt bei 50000-facher Vergrößerung Agglomerate mit einer Größe bis zu 5 µm, die aus Partikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 20 nm bestehen. Die Verteilung in der Matrix ist inhomogen.

Ergebnis

Der thermische Abbau von $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in PMMA liefert einen Pd-PMMA-Verbund mit Aggregaten aus metallischen Nanopartikeln.

Beispiel 11

Thermolyse von $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in PS

Ansatz:

20 ml Lösung K (vgl. Tab. 1.)

404 mg (1,7 mmol) $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in 10 ml CH_2Cl_2 .

Der Komplex wird in CH_2Cl_2 gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose farblose Lösung. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung bei RT im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein weißer Polymerschaum. Dieser wird unter reduziertem Druck langsam erhitzt. Ab einer Temperatur von 30°C ist beginnende Schwarzfärbung der Probe zu beobachten. Bei 50°C zeigt die Probe durchgehend schwarze Farbe. Man tempert weitere 30 min bei 50°C, um die vollständige Zersetzung des palladiumkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen schwarzen Polymerschaum. Der Palladiumanteil beträgt 6,0% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Dünnschnitt der Probe zeigt bei 50000-facher Vergrößerung Agglomerate mit einer Größe bis zu 5 µm, die aus Partikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 20 nm bestehen. Die Verteilung in der Matrix ist inhomogen.

Ergebnis

Der thermische Abbau von $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in PS liefert einen Pd-PS-Verbund mit Aggregaten aus metallischen Nanopartikeln.

Beispiel 12

Thermolyse von $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in PVP

Ansatz:

20 ml Lösung H (vgl. Tab. 1.)

404 mg (1,7 mmol) $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in 10 ml CH_2Cl_2 .

Der Komplex wird in CH_2Cl_2 gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose farblose Lösung. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung bei RT im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein weißer Polymerschaum. Dieser wird unter reduziertem Druck langsam erhitzt. Ab einer Temperatur von 30°C ist beginnende Schwarzfärbung der Probe zu beobachten. Bei 50°C zeigt die Probe durchgehend schwarze Farbe. Man tempert weitere 30 min bei 50°C, um die vollständige Zersetzung des Palladiumkomplexes sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen schwarzen Polymerschaum. Der Palladiumanteil beträgt 6,0% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Aufgrund der Sprödigkeit des Probenmaterials ist keine Probenpräparation möglich.

Ergebnis

Die thermische Zersetzung von $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{dimethylpalladium(II)}]$ in PVP führt zu einem spröden Pd-PVP-Verbund.

Beispiel 13

Thermolyse von Bis(acetato)palladium(II) in PMMA

Ansatz:

10 ml Lösung E (vgl. Tab. 1.)

108 mg (0,5 mmol) Bis(acetato)palladium(II) in 2 ml CH_2Cl_2 .

Der Komplex wird an Luft in CH_2Cl_2 gelöst und der Polymerlösung zugegeben. Man erhält nach 5 min Rühren bei RT eine viskose orange Lösung. Mit Hilfe eines Spincoaters werden auf Glaträgern zwei klare gelbe Filme erzeugt. Erwärmt man diese 1 min auf 150°C färben sie sich unter starker Gasentwicklung schwarz. Nach Abkühlen auf RT bleiben schwarze, blasige Polymerschichten zurück. Diese lassen sich ohne erkennbare Partikelagglomeration wieder in CH_2Cl_2 lösen und nochmals zu Filmen verarbeiten. Der Palladiumanteil beträgt 3,1% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Ergebnis

Bis(acetato)palladium(II) zersetzt sich bereits bei 150°C in PMMA. Es bildet sich ein stabiler Palladium-PMMA-Verbund. Die Kunststoffmatrix wird dabei nicht angegriffen.

Platinverbunde

Der thermische Abbau der eingesetzten Pt-Verbindungen ist noch nicht vollständig aufgeklärt. In allen Fällen bildet sich elementares Pt noch unklarer Reinheit und in der Wärme flüchtige organische Verbindungen.

Beispiel 14

Stabilisierung eines Platin/EtOH-Cokondensates in PVP

Ansatz:

20 ml Lösung F (vgl. Tab. 1.)

111 mg (0,6 mmol) Platin

150 ml EtOH.

Mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers (U. Zenneck, Chemie in unserer Zeit, 1993, 27, 208) werden bei einer Stromstärke von 49 bis 53 A, einer Beschleunigungsspannung von 4 kV, einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ Pa und einer Kühlbadtemperatur von -196°C Platin und EtOH über 4 h cokondensiert. Während der Metallverdampfung treten Emissionsströme bis zu 240 mA auf. Nach vollständigem Verbrauch des EtOH wird die Verdampfungsreaktion beendet. Man läßt die Reaktionsmischung auf -60°C erwärmen und vereinigt sie mit der auf -50°C vorgekühlten Lösung F. Anschließend wird bei RT das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält einen schwarzen Polymerschaum. Der Platinanteil beträgt 5,9% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein Trockenschnitt der Probe zeigt bei 100000-facher Vergrößerung feine Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 20 bis 40 nm. Vereinzelt sind aber auch größere Aggregate mit einem Durchmesser bis zu 120 nm zu erkennen. Die Partikelverteilung in der Matrix ist inhomogen.

Ergebnis

Das Pt/EtOH-Cokondensat liefert in PVP einen teilaggregierten Nanometall-PVP-Verbund.

Beispiel 15

Einbringen eines P(OMe)₃-stabilisierten Platin/Mesitylen-Cokondensats in PS

Ansatz:

20 ml der getrockneten Lösung J (vgl. Tab. 1.)

314 mg (1,5 mmol) Platin (Cokondensat mit Mesitylen) stabilisiert mit 4,5 mmol P(OMe)₃ in 2 ml CDCl₃.

Die Lösungen von Cokondensat und Polymer werden bei RT 5 min homogenisiert. Man erhält eine schwarze viskose Lösung. Das Reaktionsgemisch wird in zwei Proben von jeweils 11 ml aufgeteilt. Das Lösungsmittel wird aus beiden Proben bei RT im Vakuum entfernt. Man erhält jeweils einen schwarz gefärbten Polymerschaum. Probe II wird unter reduziertem Druck langsam auf 150°C erhitzt. Man temperiert die Probe weitere 30 min bei dieser Temperatur, um die vollständige Zersetzung sicherzustellen. Nach Abkühlen im Vakuum erhält man einen schwarzen Polymerschaum mit einem Platinanteil von 14,6% bezogen auf die Kunststoffmatrix.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Probe I:

Ein Direktschnitt (naß) der Probe zeigt bei 200000-facher Vergrößerung feine Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 10 bis 15 nm. Die Partikelverteilung in der Matrix ist homogen (Fig. 5.).

Probe II:

Ein Direktschnitt (naß) der Probe zeigt bei 200000-facher Vergrößerung feine Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 15 nm. Vereinzelt sind aber auch größere Partikel mit Durchmessern bis zu 50 nm zu erkennen. Die Partikelverteilung in der Matrix ist inhomogen.

Ergebnis

Bereits bei Raumtemperatur liefert das P(OMe)₃-stabilisierte Pt/Mesitylen-Cokondensat einen homogenen Nanoplatin-PS-Verbund. Erwärmen des Materials führt zur Aggregation der Nanopartikel.

Patentansprüche

1. Ionenfreie Nanometall-Polymerverbunde aus einem in einem organischen Lösungsmittel mit einem

Siedepunkt unter 250°C oder Wasser oder Gemischen davon löslichen Polymeren, das einen Zersetzungspunkt über 150°C besitzt, und einem Metall der Gruppen 2 bis 14 des periodischen Systems der Elemente.

2. Nanometall-Polymerverbunde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie metallische Nanopartikel in enger Größenverteilung homogen in der Matrix verteilt enthalten.

3. Nanometall-Polymerverbunde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie metallische Nanopartikel wechselnder Größe inhomogen in der Matrix verteilt enthalten. 5

4. Nanometall-Polymerverbunde nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallgehalte zwischen 2 und 18 Gew.-% liegen.

5. Nanometall-Polymerverbunde nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanometall-Polymerverbunde als Polymere Polypropylen, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylpyrrolidon und/oder Gemische dieser Polymeren enthalten. 10

6. Nanometall-Polymerverbunde nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanometall-Polymerverbunde als Metalle Elemente der Gruppen 8, 9, 10 und 11 des periodischen Systems enthalten.

7. Nanometall-Polymerverbunde nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Metall Eisen, Nickel, Cobalt, Gold, Palladium oder Platin enthalten. 15

8. Verfahren zur Herstellung der ionenfreien Nanometall-Polymerverbunde nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung einer thermolabilen Metallprecursor-Verbindung, die eine Zersetzungstemperatur im Temperaturbereich von 0 bis 150°C aufweist, in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von unter 250°C oder in Wasser oder einem Gemisch davon mit einer Lösung des Polymeren, das einen Zersetzungspunkt oberhalb von 150°C besitzt, in einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 250°C oder in Wasser oder in einem Gemisch davon vermischt wird, das bzw. die Lösungsmittel gegebenenfalls im Vakuum entfernt wird bzw. werden und die Metallprecursor-Verbindung durch Thermolyse in Metallpartikel überführt wird. 20

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zum Lösen der Polymeren Toluol, Tetrahydrofuran, Methyltetrahydrofuran, Methylenchlorid, Chloroform, Methanol, 2-Methylpyrrolidon oder Gemische davon verwendet werden. 25

10. Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, die als Metalle Eisen, Cobalt und Nickel enthalten, als-magnetische Speicher- und Schirmmaterialien.

11. Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, die als Metall ein Edelmetall enthalten, für optische Zwecke und als im Volumen farbige Materialien. 30

12. Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 mit hoher Metallkonzentration als antistatische Mittel.

13. Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die als Metalle Eisen, Nickel, Palladium, Rhodium und Platin enthalten, als heterogene Hydrierkatalysatoren mit besonders großer innerer Oberfläche zur Hydrierung von Mehrfachbindungen organischer Moleküle. 35

14. Verwendung der Nanometall-Polymerverbunde unedler Metalle nach Oxidation mit Luftsauerstoff als im Volumen farbige Materialien.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

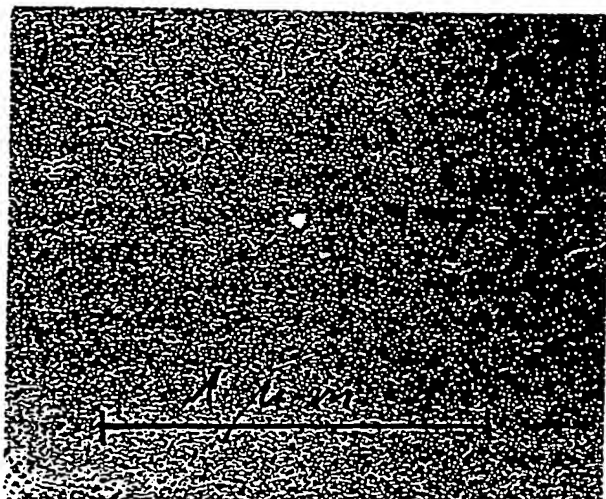


Fig. 1. TEM von Eisenpartikeln im PMMA aus der Thermolyse von (1,3-Cyclohexadien)(p-xylol)Fe(0) in PMMA. V = 50000

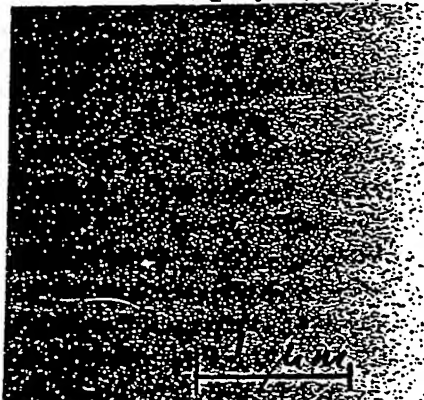


Fig. 2. TEM von Eisenpartikeln im PS aus der Thermolyse von (1,3-Cyclohexadien)(p-xylol)Fe(0) in PS. V = 20000



a)

b)

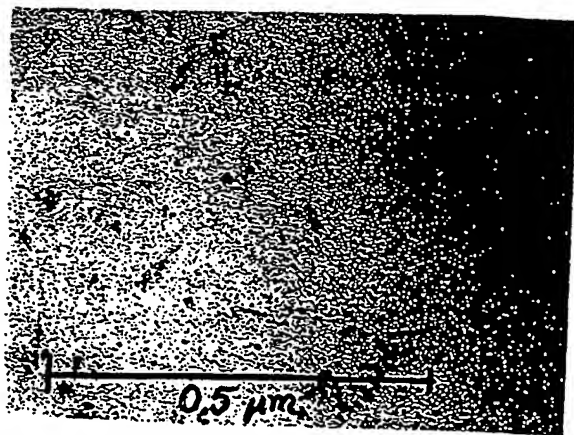


Fig. 3. TEM von Nickelpartikeln im PMMA aus der Thermolyse von $(\text{Allyl})_2\text{Ni}$, V = 100000
a) Nickelgehalt 2,1% b) Nickelgehalt 17,6%

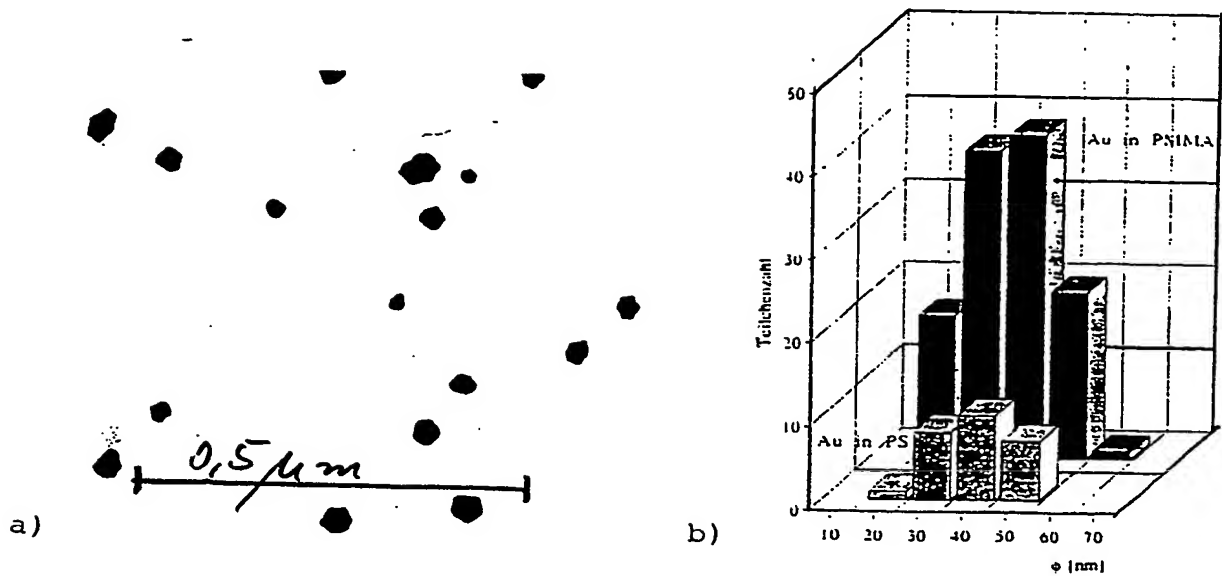


Fig. 4a. TEM von Goldpartikeln im PMMA aus der Thermolyse von (Cyclohexylisicyanid)(methyl)Au(I) in PMMA. $V = 100000$
 4b) Partikelgrößenverteilung der Proben in PMMA und PS

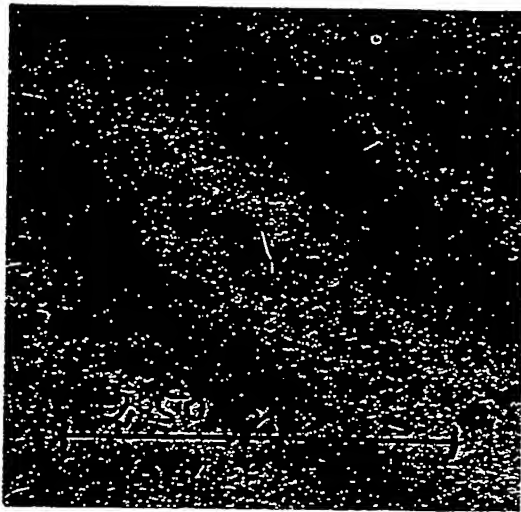


Fig. 5. TEM von Platinpartikeln im PS aus $P(OMe)_3$ stabilisierten Platin/Mesitylen Cokondensaten, nicht erwärmt. $V = 200000$

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.